

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 53 058 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 53 058.0
㉑ Anmeldetag: 3. 11. 1999
㉒ Offenlegungstag: 10. 5. 2001

㉓ Int. Cl. 7:
C 07 F 15/04
C 07 F 9/09
B 01 J 31/12
C 07 C 253/08
C 07 C 253/30
C 07 C 255/07

DE 199 53 058 A 1

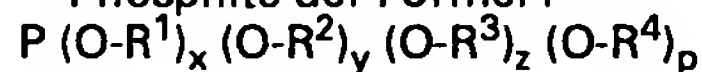
㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Baumann, Robert, Dr., 68161 Mannheim, DE;
Fischer, Jakob, Dr., 85414 Kirchdorf, DE; Jungkamp,
Tim, Dr., 69221 Dossenheim, DE; Kunsmann-Keitel,
Dagmar Pasca, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Siegel,
Wolfgang, Dr., 67117 Limburgerhof, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉖ Phosphite

㉗ Phosphite der Formel I



mit

R¹: aromatischer Rest mit einem C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System,

R²: aromatischer Rest mit einem C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

R³: aromatischer Rest mit einem C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, ...

BEST AVAILABLE COPY
BEST AVAILABLE COPY

DE 199 53 058 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Phosphite, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Ligand in Übergangsmetallkomplexen, neue Übergangsmetallkomplexe, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Katalysator und Verfahren in Gegenwart solcher Übergangsmetallkomplexe als Katalysator.

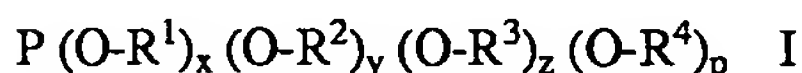
Triarylphosphite, Nickel-Komplexe mit solchen Phosphiten als Liganden und die Verwendung solcher Komplexe als Katalysator sind bekannt.

DE-OS 22 37 703, US-A-3,850,973 und US-A-3,903,120 beschreiben ein Verfahren zur Hydrocyanierung von ungesättigten organischen Verbindungen und die Isomerisierung von Nitrilen in Anwesenheit von Nickel(0)-Komplexen mit Tri-o-tolyl-phosphit als Ligand. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die Stabilität solcher Nickel-Komplexe unbefriedigend ist. Diese geringe Stabilität zeigt sich in einem sehr geringen Gehalt an Ni(0), welches für die Hydrocyanierung die aktive Spezies ist, in der Reaktionslösung.

US-A-3,766,237 und US-A-3,903,120 beschreiben ein Verfahren zur Hydrocyanierung von ungesättigten organischen Verbindungen und die Isomerisierung von Nitrilen in Anwesenheit von Nickel(0)-Komplexen mit Tri-m/p-tolyl-phosphit als Ligand. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die Reaktivität solcher Nickel-Komplexe unbefriedigend ist.

Es war daher die technische Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Hydrocyanierung von ungesättigten organischen Verbindungen bei hoher Stabilität und hoher Reaktivität des Katalysators auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

Demgemäß wurden Phosphite der Formel I



mit

R^1 : aromatischer Rest mit einem C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System,

R^2 : aromatischer Rest mit einem C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

R^3 : aromatischer Rest mit einem C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

R^4 : aromatischer Rest, der in o-, m- und p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, andere als die für R^1 , R^2 und R^3 definierten Substituenten trägt, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt, x: 1 oder 2,

y, z, p: unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß $x + y + z + p = 3$,

sowie Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Ligand in Übergangsmetallkomplexen, neue Übergangsmetallkomplexe, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Katalysator und Verfahren in Gegenwart solcher Übergangsmetallkomplexe als Katalysator gefunden.

Erfindungsgemäß ist der Rest R^1 ein aromatischer Rest mit einem C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System.

Als aromatischer Rest kommen Heterocyclen, vorzugsweise Homocyclen, wie der Phenylrest in Betracht.

Der aromatische Rest kann weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxy-Gruppen oder Halogene, beispielsweise Chlor oder Brom, tragen, vorzugsweise trägt der aromatische Rest keine funktionellen Gruppen.

Der aromatische Rest trägt erfindungsgemäß einen C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet oder ein in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anelliertes aromatisches System. Als Alkylrest können lineare oder cyclische C_1 - bis C_{18} -Reste, vorzugsweise C_1 - C_9 -Reste eingesetzt werden, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-, n-Pentylreste sowie deren Isomeren, n-Hexylreste sowie deren Isomeren, Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, wobei die cyclischen Alkylreste lineare oder weitere cyclische Alkylreste oder aromatische Reste und die Alkylreste cyclische Alkylreste oder aromatische Reste als Substituenten tragen können. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-Gruppen.

Diese Alkylreste können weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxygruppen, Aminogruppen, wie unsubstituierte, mono- oder disubstituierte Aminogruppen, Mercaptogruppen, wie substituierte Mercaptogruppen, wobei die Substitution durch die genannten Alkylgruppen oder aromatischen Reste erfolgen kann. Vorzugsweise tragen die Alkylreste keine funktionellen Gruppen.

In den Alkylresten können Kohlenstoffatome durch andere Atome, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, substituiert sein, vorzugsweise sind die Alkylreste nicht substituiert.

Als aromatischer Substituent kommen Heterocyclen, vorzugsweise Homocyclen, wie der Phenylrest in Betracht.



Der aromatische Substituent kann weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxy-Gruppen oder Halogene, beispielsweise Chlor oder Brom, tragen, vorzugsweise trägt der aromatische Substituent keine funktionellen Gruppen.

Der aromatische Substituent kann einen oder mehrere C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten oder eines oder mehrere anellierte aromatische Systeme tragen oder frei von weiteren Substituenten sein.

Als Alkylrest können lineare oder cyclische C_1 - bis C_{18} -Reste, vorzugsweise C_1 - C_9 -Reste eingesetzt werden, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-, n-Pentylreste sowie deren Isomeren, n-Hexylreste sowie deren Isomeren, Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, wobei die cyclischen Alkylreste lineare oder weitere cyclische Alkylreste oder aromatische Reste und die Alkylreste cyclische Alkylreste oder aromatische Reste als Substituenten tragen können. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-Gruppen.

Diese Alkylreste können weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxygruppen, Aminogruppen, wie unsubstituierte, mono- oder disubstituierte Aminogruppen, Mercaptogruppen, wie substituierte Mercaptogruppen, wobei die Substitution durch die genannten Alkylgruppen oder aromatischen Reste erfolgen kann. Vorzugsweise tragen die Alkylreste keine funktionellen Gruppen.

In den Alkylresten können Kohlenstoffatome durch andere Atome, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, substituiert sein, vorzugsweise sind die Alkylreste nicht substituiert.

Als Rest R^1 kommen vorteilhaft o-Tolyl-, o-Ethyl-phenyl-, o-n-Propyl-phenyl-, o-Isopropyl-phenyl-, o-n-Butyl-phenyl-, o-sek-Butyl-phenyl-, o-tert-Butyl-phenyl-, (o-Phenyl)-Phenyl- oder 1-Naphthyl-Gruppen in Betracht.

Erfindungsgemäß ist der Rest R^2 ein aromatischer Rest mit einem C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt.

Als aromatischer Rest kommen Heterocyclen, vorzugsweise Homocyclen, wie der Phenylrest in Betracht.

Der aromatische Rest kann weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxy-Gruppen oder Halogene, beispielsweise Chlor oder Brom, tragen, vorzugsweise trägt der aromatische Rest keine funktionellen Gruppen.

Der aromatische Rest trägt erfindungsgemäß einen C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet oder ein in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anelliertes aromatisches System. Als Alkylrest können lineare oder cyclische C_1 - bis C_{18} -Reste, vorzugsweise C_1 - C_9 -Reste eingesetzt werden, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-, n-Pentylreste sowie deren Isomeren, n-Hexylreste sowie deren Isomeren, Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, wobei die cyclischen Alkylreste lineare oder weitere cyclische Alkylreste oder aromatische Reste und die Alkylreste cyclische Alkylreste oder aromatische Reste als Substituenten tragen können. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-Gruppen.

Diese Alkylreste können weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxygruppen, Aminogruppen, wie unsubstituierte, mono- oder disubstituierte Aminogruppen, Mercaptogruppen, wie substituierte Mercaptogruppen, wobei die Substitution durch die genannten Alkylgruppen oder aromatischen Reste erfolgen kann. Vorzugsweise tragen die Alkylreste keine funktionellen Gruppen.

In den Alkylresten können Kohlenstoffatome durch andere Atome, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, substituiert sein, vorzugsweise sind die Alkylreste nicht substituiert.

Als aromatischer Substituent kommen Heterocyclen, vorzugsweise Homocyclen, wie der Phenylrest in Betracht.

Der aromatische Substituent kann weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxy-Gruppen oder Halogene, beispielsweise Chlor oder Brom, tragen, vorzugsweise trägt der aromatische Substituent keine funktionellen Gruppen.

Der aromatische Substituent kann einen oder mehrere C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten oder eines oder mehrere anellierte aromatische Systeme tragen oder frei von weiteren Substituenten sein.

Als Alkylrest können lineare oder cyclische C_1 - bis C_{18} -Reste, vorzugsweise C_1 - C_9 -Reste eingesetzt werden, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-, n-Pentylreste sowie deren Isomeren, n-Hexylreste sowie deren Isomeren, Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, wobei die cyclischen Alkylreste lineare oder weitere cyclische Alkylreste oder aromatische Reste und die Alkylreste cyclische Alkylreste oder aromatische Reste als Substituenten tragen können. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-Gruppen.

Diese Alkylreste können weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxygruppen, Aminogruppen, wie unsubstituierte, mono- oder disubstituierte Aminogruppen, Mercaptogruppen, wie substituierte Mercaptogruppen, wobei die Substitution durch die genannten Alkylgruppen oder aromatischen Reste erfolgen kann. Vorzugsweise tragen die Alkylreste keine funktionellen Gruppen.

In den Alkylresten können Kohlenstoffatome durch andere Atome, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, substituiert sein, vorzugsweise sind die Alkylreste nicht substituiert.

Als Rest R^2 kommen vorteilhaft m-Tolyl-, m-Ethyl-phenyl-, m-n-Propyl-phenyl-, m-Isopropyl-phenyl-, m-n-Butyl-phenyl-, m-sek-Butyl-phenyl-, m-tert-Butyl-phenyl-, (m-Phenyl)-Phenyl- oder 2-Naphthyl-Gruppen in Betracht.

Erfindungsgemäß ist der Rest R^3 ein aromatischer Rest mit einem C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt.

Als aromatischer Rest kommen Heterocyclen, vorzugsweise Homocyclen, wie der Phenylrest in Betracht.

Der aromatische Rest kann weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxy-Gruppen oder Halogene, beispielsweise Chlor oder Brom, tragen, vorzugsweise trägt der aromatische Rest keine funktionellen Gruppen.

Der aromatische Rest trägt erfindungsgemäß einen C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet oder ein in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das



Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anelliertes aromatisches System. Als Alkylrest können lineare oder cyclische C₁- bis C₁₈-Reste, vorzugsweise C₁-C₉-Reste eingesetzt werden, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-, n-Pentylreste sowie deren Isomeren, n-Hexylreste sowie deren Isomeren, Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, wobei die cyclischen Alkylreste lineare oder weitere cyclische Alkylreste oder aromatische Reste und die Alkylreste cyclische Alkylreste oder aromatische Reste als Substituenten tragen können. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-Gruppen.

Diese Alkylreste können weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxygruppen, Aminogruppen, wie unsubstituierte, mono- oder disubstituierte Aminogruppen, Mercaptogruppen, wie substituierte Mercaptogruppen, wobei die Substitution durch die genannten Alkylgruppen oder aromatischen Reste erfolgen kann. Vorzugsweise tragen die Alkylreste keine funktionellen Gruppen.

In den Alkylresten können Kohlenstoffatome durch andere Atome, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, substituiert sein, vorzugsweise sind die Alkylreste nicht substituiert.

Als aromatischer Substituent kommen Heterocyclen, vorzugsweise Homocyclen, wie der Phenylrest in Betracht.

Der aromatische Substituent kann weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxy-Gruppen oder Halogene, beispielsweise Chlor oder Brom, tragen, vorzugsweise trägt der aromatische Substituent keine funktionellen Gruppen.

Der aromatische Substituent kann einen oder mehrere C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten oder eines oder mehrere anellierte aromatische Systeme tragen oder frei von weiteren Substituenten sein.

Als Alkylrest können lineare oder cyclische C₁- bis C₁₈-Reste, vorzugsweise C₁-C₉-Reste eingesetzt werden, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-, n-Pentylreste sowie deren Isomeren, n-Hexylreste sowie deren Isomeren, Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, wobei die cyclischen Alkylreste lineare oder weitere cyclische Alkylreste oder aromatische Reste und die Alkylreste cyclische Alkylreste oder aromatische Reste als Substituenten tragen können. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-Gruppen.

Diese Alkylreste können weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxygruppen, Aminogruppen, wie unsubstituierte, mono- oder disubstituierte Aminogruppen, Mercaptogruppen, wie substituierte Mercaptogruppen, wobei die Substitution durch die genannten Alkylgruppen oder aromatischen Reste erfolgen kann. Vorzugsweise tragen die Alkylreste keine funktionellen Gruppen.

In den Alkylresten können Kohlenstoffatome durch andere Atome, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, substituiert sein, vorzugsweise sind die Alkylreste nicht substituiert.

Als Rest R³ kommen vorteilhaft p-Tolyl-, p-Ethyl-phenyl-, p-n-Propyl-phenyl-, p-Isopropyl-phenyl-, p-n-Butyl-phenyl-, p-sek-Butyl-phenyl-, p-tert-Butyl-phenyl- oder (p-Phenyl)-Phenyl-Gruppen in Betracht.

Erfindungsgemäß ist der Rest R⁴ ein aromatischer Rest, der in o-, m- und p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, andere als die für R¹, R² und R³ definierten Substituenten trägt, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt.

Der aromatische Rest kann funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxy-Gruppen oder Halogene, beispielsweise Chlor oder Brom, tragen, vorzugsweise trägt der aromatische Rest keine funktionellen Gruppen.

Als Rest R⁴ kommt vorzugsweise der Phenylrest in Betracht.

Von den Resten R¹, R², R³ oder R⁴ können zwei oder drei Reste in der Formel I über C₁-C₁₈ Alkylengruppen oder direkt miteinander verknüpft sein.

Als Alkylengruppen können lineare oder cyclische C₁- bis C₁₈-Reste, vorzugsweise C₁-C₉-Reste eingesetzt werden, wie Methylen-, Ethylen-, n-Propylen-, n-Butylen-, n-Pentylenreste sowie deren Isomeren, n-Hexylreste sowie deren Isomeren, Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, wobei die cyclischen Alkylreste lineare oder weitere cyclische Alkylreste oder aromatische Reste und die Alkylreste cyclische Alkylreste oder aromatische Reste als Substituenten tragen können, wie beispielsweise in 1-Methylethylen-, 1,1-Dimethylethylen-, 1,2-Dimethylethylen-, 1-Methyl-n-propylen-, 2-Methyl-n-propylen-, 1,1-Dimethyl-n-propylen-, 1,2-Dimethyl-n-propylen-, 1,3-Dimethyl-n-propylen-, 2,2-Dimethyl-n-propylen-resten.

Die Alkylenreste können weitere funktionelle Gruppen tragen, wie Alkoxygruppen, Aminogruppen, wie unsubstituierte, mono- oder disubstituierte Aminogruppen, Mercaptogruppen, wie substituierte Mercaptogruppen, wobei die Substitution durch die bei der Definition von R¹, R² oder R³ genannten Alkylgruppen oder aromatischen Reste erfolgen kann.

Vorzugsweise tragen die Alkylreste keine funktionellen Gruppen.

In den Alkylenresten können Kohlenstoffatome durch andere Atome, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, substituiert sein, vorzugsweise sind die Alkylenreste nicht substituiert.

Erfindungsgemäß beträgt der Index x 1 oder 2.

Erfindungsgemäß betragen die Indizes y, z und p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß die Summe der Indizes x, y, z und p, also x + y + z + p, 3 ist.

Vorzugsweise ist p = 0.

Hieraus ergeben sich folgende erfindungsgemäße Möglichkeiten für die Indizes x, y, z und p:

x	y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

Besonders bevorzugte Phosphite sind solche, in denen R^1 der o-Isopropyl-Phenylrest, R^2 der m-Tolylrest und R^3 der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes, solche, denen R^1 der o-Tolylrest, R^2 der m-Tolylrest und R^3 der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes, solche, in denen R^1 der 1-Naphthylrest, R^2 der m-Tolylrest und R^3 der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes, solche, denen R^1 der o-Tolylrest, R^2 der 2-Naphthylrest und R^3 der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes, solche, denen R^1 der o-Isopropylrest, R^2 der 2-Naphthylrest und R^3 der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes sowie Gemische dieser Phosphite.

Phosphite der Formel I können erhalten werden, indem man

- ein Phosphortrihalogenid mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R^1OH , R^2OH , R^3OH und R^4OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Dihalogenophosphorigsäuremonoesters,
- den genannten Dihalogenophosphorigsäuremonoester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R^1OH , R^2OH , R^3OH und R^4OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Monohalogenophosphorigsäurediesters und
- den genannten Monohalogenophosphorigsäurediester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R^1OH , R^2OH , R^3OH und R^4OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Phosphits der Formel I.

Die Umsetzung kann in drei getrennten Schritten durchgeführt werden.

Es können zwei der drei Schritte kombiniert werden, also a mit b oder b mit c.

Es können alle der Schritte a, b und c miteinander kombiniert werden.

Dabei kann man geeignete Parameter und Mengen der Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R^1OH , R^2OH , R^3OH und R^4OH oder deren Gemische durch einige einfache Vorversuche leicht ermitteln.

Als Phosphortrihalogenid kommen grundsätzlich alle Phosphortrihalogenide, vorzugsweise solche, in denen als Halogenid Cl, Br, I, insbesondere Cl, eingesetzt wird, sowie deren Gemische in Betracht. Es können auch Gemische verschiedener gleich oder unterschiedlich halogensubstituierter Phosphine als Phosphortrihalogenid eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist PCl_3 .

In den Schritten a, b und c kann man die Umsetzung vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 150°C, insbesondere 70 bis 120°C durchführen.

In den Schritten a, b und c kommt vorzugsweise ein molares Verhältnis zwischen den in den jeweiligen Schritten eingesetzten Halogenidresten und Hydroxylgruppen der eingesetzten Alkohole im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise 1 : 3 bis 3 : 1, in Betracht.

Die Umsetzung in den Schritten a, b und c kann man in Gegenwart eines anorganischen oder organischen, insbesondere flüssigen, Verdünnungsmittels durchführen, wie eines Esters, beispielsweise Essigsäureethylester, eines Ethers, beispielsweise Methyl-t-butylether, Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, einer aromatischen Verbindung, beispielsweise Toluol, oder eines halogenierten Kohlenwasserstoffs, beispielsweise halogenierten Kohlenwasserstoffs, wie Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid, oder eines Gemisches solcher Verdünnungsmittel.

Vorzugsweise führt man die Umsetzung ohne ein solches anorganisches oder organisches Verdünnungsmittel durch.

Den bei der Umsetzung entstehenden Halogenwasserstoff, der unter den Reaktionsbedingungen üblicherweise gasförmig anfällt, kann vorteilhaft abgetrennt und an sich bekannten chemischen Verfahren zugeführt werden.

Üblicherweise erhält man in den Schritten a, b und c Mischungen, die die gewünschte Komponente enthalten.

Die Abtrennung der gewünschten Komponente kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Extraktion oder Destillation, vorzugsweise durch Destillation erfolgen.

Erfolgt die Abtrennung durch Destillation, so hat sich eine Verminderung des Drucks unter Umgebungsdruck als vorteilhaft erwiesen.

Die Destillation kann vorteilhaft in einer Kolonne, beispielsweise mit Seitenabzug, oder mehreren, wie zwei, drei, oder vier Kolonnen erfolgen.

Als Kolonnen können dabei an sich bekannte Kolonnen, wie Glockenbodenkolonnen, Siebbodenkolonnen oder Füllkörperkolonnen eingesetzt werden.

Die zur Abtrennung der entsprechenden Phosphite der Formel I optimalen Verfahrensbedingungen können dabei jeweils durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

Die Phosphite der Formel I können als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden.



Als Übergangsmetalle kommen dabei vorteilhaft die Metalle der 1. bis 2. und 6. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, vorzugsweise der 8. Nebengruppe des Periodensystems, besonders bevorzugt Eisen, Kobalt und Nickel, insbesondere Nickel in Betracht.

Setzt man Nickel ein, so kann dieses in verschiedenen Wertigkeiten, wie 0, +1, +2, +3, vorliegen. Bevorzugt ist hierbei Nickel (0) und Nickel (+2), insbesondere Nickel (0).

Zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe kann man eine ein Übergangsmetall enthaltende chemische Verbindung oder vorzugsweise ein Übergangsmetall mit einem Phosphit der Formel I um, wobei als Phosphit der Formel I ein einzelnes Phosphit der Formel I oder ein Gemisch mehrerer Phosphite der Formel I eingesetzt werden kann.

Das Übergangsmetall kann vor der Umsetzung aus geeigneten chemischen Verbindungen, beispielsweise durch Reduktion mit unedlen Metallen wie Zink, aus Salzen, wie Chloriden, erhalten werden.

Setzt man zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe eine ein Übergangsmetall enthaltende Verbindung ein, so kommen hierzu vorteilhaft Salze, wie Chloride, Bromide, Acetylacetonate, Sulfate, Nitrate, beispielsweise Nickel(2)-Chlorid, in Betracht.

Nach der Umsetzung der ein Übergangsmetall enthaltenden Verbindung oder des Übergangsmetalls mit einem Phosphit der Formel I kann die Wertigkeit des Übergangsmetalls in dem Komplex mit geeigneten Oxidations- oder Reduktionsmitteln, beispielsweise unedlen Metallen, wie Zink, oder Wasserstoff in chemisch gebundener Form, wie Natriumborhydrid, oder in molekularer Form, oder elektrochemisch verändert werden.

In den Übergangsmetallkomplexen kann das molare Verhältnis von Übergangsmetall zu Phosphit der Formel I im Bereich zwischen 1 und 6, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2, 3 oder 4 betragen.

Die Übergangsmetallkomplexe können frei von anderen Liganden als den Phosphiten der Formel I sein.

Die Übergangsmetallkomplexe können neben den Phosphiten der Formel I weitere Liganden enthalten, beispielsweise Nitrile, wie Acetonitril, Adipodinitril, 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Olefine, wie Butadien.

Die Herstellung solcher Übergangsmetallkomplexe kann grundsätzlich in einer solchen Weise erfolgen, wie sie in der Literatur, beispielsweise in DE-OS-22 37 703, US-A-3,850,973, US-A-3,766,237 oder US-A-3,903,120, zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen, die Tri-o-tolyl-phosphit, Tri-m-tolyl-phosphit oder Tri-p-tolyl-phosphit enthalten, beschrieben ist, indem man diese Phosphite durch die erfindungsgemäßen Phosphite der Formel I teilweise oder vollständig ersetzt.

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe können als Katalysator, insbesondere als Homogenkatalysator eingesetzt werden.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe als Katalysator bei der Addition von Blausäure an olefinische Doppelbindungen, insbesondere solche, die in Konjugation zu einer weiteren olefinischen Doppelbindung stehen, beispielsweise von Butadien unter Erhalt einer Mischung enthaltend 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril, erwiesen. Gleichermäßen vorteilhaft ist auch die Verwendung als Katalysator bei der Addition von Blausäure an olefinische Doppelbindungen, die nicht in Verbindung mit einer weiteren olefinischen Doppelbindung stehen, beispielsweise von 3-Pentennitril oder 4-Pentennitril oder deren Gemische, vorzugsweise 3-Pentennitril, unter Erhalt von Adipodinitril, oder von 3-Pentensäureester oder 4-Pentensäureester oder deren Gemische, vorzugsweise 3-Pentensäureester, unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester.

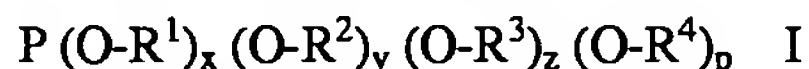
Ebenso als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe als Katalysator bei der Isomerisierung organischer Nitrile, insbesondere solcher, bei denen die Nitrilgruppe nicht in Konjugation zu einer olefinischen Doppelbindung steht, beispielsweise von 2-Methyl-3-butennitril unter Erhalt von 3-Pentennitril, erwiesen. Gleichermäßen vorteilhaft ist auch die Verwendung als Katalysator bei der Isomerisierung organischer Nitrile, bei denen die Nitrilgruppe in Konjugation zu einer olefinischen Doppelbindung steht.

Verfahren zur Addition von Blausäure an eine olefinische Doppelbindung oder zur Isomerisierung von organischen Nitrilen kann grundsätzlich in einer solchen Weise erfolgen, wie sie in der Literatur unter Verwendung von Übergangsmetallkomplexen, die Tri-o-tolyl-phosphit, Tri-m-tolyl-phosphit oder Tri-p-tolyl-phosphit enthalten, beschrieben ist, indem man diese Phosphite durch die erfindungsgemäßen Phosphite der Formel I teilweise oder vollständig ersetzt.

In diesen Verfahren weisen die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe gegenüber solchen, die Tri-o-tolyl-phosphit als Ligand enthalten, eine erhöhte Stabilität und gegenüber solchen, die Tri-m/p-tolyl-phosphit als Ligand enthalten, eine erhöhte Reaktivität auf.

Patentansprüche

1. Phosphite der Formel I



mit

R¹: aromatischer Rest mit einem C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System,

R²: aromatischer Rest mit einem C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

- R^3 : aromatischer Rest mit einem C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt, 5
- R^4 : aromatischer Rest, der in o-, m- und p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, andere als die für R^1 , R^2 und R^3 definierten Substituenten trägt, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt, 10
- x: 1 oder 2,
- y, z, p: unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß $x + y + z + p = 3$.
2. Phosphit der Formel I nach Anspruch 1 mit $p = 0$.
3. Phosphit der Formel I nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Naphthylrest und gemäß Anspruch 1 substituiertem oder unsubstituiertem Phenylrest. 15
4. Phosphit der Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 substituierte oder unsubstituierte Phenylreste sind.
5. Verfahren zur Herstellung eines Phosphits der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) ein Phosphortrihalogenid mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R^1OH , R^2OH , R^3OH und R^4OH oder deren Gemische umsetzt unter Erhalt eines Dihalogenophosphorigsäuremonoesters, 20
- b) den genannten Dihalogenophosphorigsäuremonoester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R^1OH , R^2OH , R^3OH und R^4OH oder deren Gemische umsetzt unter Erhalt eines Monohalogenophosphorigsäurediesters und
- c) den genannten Monohalogenophosphorigsäurediester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R^1OH , R^2OH , R^3OH und R^4OH oder deren Gemische umsetzt unter Erhalt eines Phosphits der Formel I. 25
6. Verwendung eines Phosphits I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Ligand in Übergangsmetallkomplexen.
7. Übergangsmetallkomplexe enthaltend als Ligand ein Phosphit I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
8. Übergangsmetallkomplexe nach Anspruch 7, wobei man als Übergangsmetall Nickel einsetzt. 30
9. Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein elementares Übergangsmetall oder eine ein Übergangsmetall enthaltende chemische Verbindung mit einem Phosphit der Formel I umsetzt.
10. Verwendung von Übergangsmetallkomplexen gemäß Anspruch 7 oder 8 als Katalysator.
11. Verwendung nach Anspruch 10 als Katalysator für die Addition von Blausäure an eine olefinische Doppelbindung. 35
12. Verwendung nach Anspruch 10 als Katalysator für die Isomerisierung organischer Nitrile.
13. Verfahren zur Addition von Blausäure an eine olefinische Doppelbindung in Gegenwart eines Katalysators, wobei man als Katalysator einen Übergangsmetallkomplex gemäß Anspruch 7 oder 8 einsetzt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei man Blausäure an Butadien addiert unter Erhalt einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-3-butenitril und 3-Pentennitril. 40
15. Verfahren zur Isomerisierung organischer Nitrile in Gegenwart eines Katalysators, wobei man als Katalysator einen Übergangsmetallkomplex gemäß Anspruch 7 oder 8 einsetzt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei man 2-Methyl-3-butenitril zu 3-Pentennitril isomerisiert. 45

45

50

55

60

65

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

